

106

#10032916 09-02-03

013774726

WPI Acc No: 2001-258937/200127

Use of perfluoro-alkane-sulfonic acid salts as antistatic additives,  
especially to prevent the accumulation of dust on the surface of molded  
plastic products, e.g. light-scattering panels, plastic sheet or lenses

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: BIER P; DOEBLER M; EBERT W; GORNY R; KOEHLER W; NEUMANN S; DOBLER  
M; KOHLER W

Number of Countries: 095 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

DE 19943637 A1 20010222 DE 1043637 A 19990913 200127 B  
WO 200112713 A1 20010222 WO 2000EP7524 A 20000803 200127  
AU 200068346 A 20010313 AU 200068346 A 20000803 200134  
BR 200013114 A 20020430 BR 200013114 A 20000803 200237  
WO 2000EP7524 A 20000803  
EP 1210388 A1 20020605 EP 2000956384 A 20000803 200238  
WO 2000EP7524 A 20000803  
NO 200200743 A 20020412 WO 2000EP7524 A 20000803 200238  
NO 2002743 A 20020214  
CZ 200200576 A3 20020717 WO 2000EP7524 A 20000803 200260  
CZ 2002576 A 20000803  
KR 2002027545 A 20020413 KR 2002701962 A 20020215 200267  
CN 1370200 A 20020918 CN 2000811700 A 20000803 200303  
HU 200202881 A2 20021228 WO 2000EP7524 A 20000803 200308  
HU 20022881 A 20000803  
JP 2003507510 W 20030225 WO 2000EP7524 A 20000803 200317  
JP 2001517603 A 20000803  
ZA 200200382 A 20030326 ZA 2002382 A 20020116 200327  
AU 760642 B 20030522 AU 200068346 A 20000803 200338

Priority Applications (No Type Date): DE 1038735 A 19990816

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19943637 A1 7 C08K-005/42

WO 200112713 A1 G C08K-005/42

Designated States (National): AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA  
CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP  
KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT  
RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR  
IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW

AU 200068346 A C08K-005/42 Based on patent WO 200112713

BR 200013114 A C08K-005/42 Based on patent WO 200112713

EP 1210388 A1 G C08K-005/42 Based on patent WO 200112713

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

NO 200200743 A C08K-000/00

CZ 200200576 A3 C08K-005/42 Based on patent WO 200112713

KR 2002027545 A C09K-003/16

CN 1370200 A C08K-005/42

HU 200202881 A2 C08K-005/42 Based on patent WO 200112713

JP 2003507510 W 20 C09K-003/16 Based on patent WO 200112713

ZA 200200382 A 24 C08K-000/00



AU 760642 B C08K-005/42 Previous Publ. patent AU 200068346  
Based on patent WO 200112713

Abstract (Basic): DE 19943637 A1

NOVELTY - The use of perfluoroalkane-sulfonic acid salts (I) as antistatic agents.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

- (a) plastic compositions containing (I);
- (b) a process for the production of plastic compositions by adding (I) before, during or after polymerisation;
- (c) a process for the production of molded products with antistatic properties from compositions as described in (a);
- (d) plastic mouldings containing (I).

USE - For the antistatic treatment of plastics (claimed); also claimed is the use of plastic compositions containing (I) for the production of molded products. Applications include light-scattering panels for cars, spectacle lenses, film, tape, coextruded sheet, webbed double sheet, drums, tubes and profiles.

ADVANTAGE - Antistatic additives for plastics, especially transparent plastics, which can be used in small amounts to give the required antistatic effect and prevent the accumulation of surface dust, without adverse effects on the material properties of the plastic.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Februar 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/12713 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 5/42 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/07524
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
3. August 2000 (03.08.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 38 735.4 16. August 1999 (16.08.1999) DE  
199 43 637.1 13. September 1999 (13.09.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DÖBLER, Martin [DE/DE]; Flotowstrasse 13, D-40593 Düsseldorf (DE). KÖHLER, Walter [DE/DE]; Waldenburger Strasse 40, D-47239 Duisburg (DE). BIER, Peter [DE/DE]; Bethelstrasse 27, D-47800 Krefeld (DE). EBERT, Wolfgang [DE/DE]; Doerperhofstrasse 31, D-47800 Krefeld (DE). GORNY, Rüdiger [DE/DE]; Waldhofstrasse 124, D-47800 Krefeld (DE). NEUMANN, Siegfried [DE/DE]; Lerchenstrasse 9, D-47918 Tönisvorst (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTISTATIC AGENT

(54) Bezeichnung: ANTISTATIKUM

(57) Abstract: The invention relates to the use of fluorinated alkylsulphonic acid salts as an antistatic agent, especially in plastics, and to plastics containing fluorinated alkylsulphonic acid salts and moulded bodies produced from said plastics.

(57) Zusammenfassung: Die Anmeldung beschreibt die Verwendung von fluorierten Alkylsulfonsäuresalzen als Antistatikum insbesondere in Kunststoffen sowie Kunststoffe enthaltend fluorierte Alkylsulfonsäuresalze und daraus herstellbare Formkörper.

WO 01/12713 A1

### Antistatikum

Die Anmeldung betrifft die Verwendung von fluorierten Alkylsulfonsäuresalzen als Antistatikum insbesondere in Kunststoffen sowie Kunststoffe enthaltend fluorierte Alkylsulfonsäuresalze und daraus herstellbare Formkörper.

Bei Kunststoffformkörpern ist die Anlagerung von Staub unter Ausbildung von Staubfiguren ein weit verbreitetes Problem. Siehe hierzu z.B. Saechtling, Kunststoff-Taschenbuch, 26. Ausgabe, Hanser Verlag, 1995, München, S. 140 f. Besonders störend und die Funktion einschränkend sind Staubablagerungen bei transparenten Formkörpern. Solche Formkörper werden zum Beispiel für den Bereich optische Datenspeicher, Elektrotechnik, Automobilbau, im Bausektor, für Flüssigkeitsbehälter oder für andere optische Anwendungen eingesetzt. Für all diese Anwendungen ist eine Staubanlagerung unerwünscht und kann die Funktion beeinträchtigen.

Eine bekannte Methode die Staubanlagerung auf Kunststoffkörpern zu vermindern ist der Einsatz von Antistatika. In der Literatur sind für Thermoplasten Antistatika beschrieben (siehe z.B. Gächter, Müller, Plastic Additives, Hanser Verlag, München, 1996, S. 749 ff), welche die Staubanlagerung einschränken. Diese Antistatika verbessern die elektrische Leitfähigkeit der Kunststoffformmassen und leiten so Oberflächenladungen, welche sich bei der Herstellung und beim Gebrauch bilden ab. Somit werden Staubpartikel weniger angezogen und folglich gibt es eine geringere Staubanlagerung.

Bei den Antistatika unterscheidet man im allgemeinen zwischen internen und externen Antistatika. Ein externes Antistatikum wird nach der Verarbeitung auf den Kunststoffformkörper aufgetragen, ein internes Antistatikum wird als Additiv den Kunststoffformmassen zugesetzt. Aus wirtschaftlichen Gründen ist die Verwendung von internen Antistatika meist wünschenswert, da keine weiteren Arbeitsschritte zur Auftragung des Antistatikums nach der Verarbeitung nötig ist. In der Literatur sind bislang wenige interne Antistatika beschrieben worden, welche auch völlig transpa-

rente Formkörper insbesondere mit Polycarbonat bilden. JP-06228420 A 940816 beschreibt aliphatische Sulfonsäureammoniumsalze in Polycarbonat als Antistatikum. Diese Verbindungen führen jedoch zu Molekulargewichtsabbau. JP-62230835 beschreibt den Zusatz von 4 % Nonylphenylsulfonsäuretributyl-phosphonium in Polycarbonat.

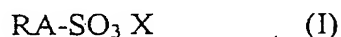
Ein Nachteil der bekannten Antistatika ist, dass diese in relativ hohen Konzentrationen eingesetzt werden müssen, um den antistatischen Effekt zu erzielen. Dadurch werden aber die Materialeigenschaften der Kunststoffe in unerwünschter Weise verändert.

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung von Antistatika, die die Materialeigenschaften von Kunststoffen nicht negativ beeinflussen.

Es wurde überraschend gefunden, dass sich Perfluoralkylsulfonsäuresalze als Antistatika besonders gut zur Herstellung von gespritzten und extrudierten Formkörpern eignen. Schon mit geringen Mengen Perfluoralkylsulfonsäuresalz lassen sich Formkörper herstellen die keinen Staub mehr anlagern.

Gegenstand der Anmeldung ist daher die Verwendung von Perfluoralkylsulfonsäuresalzen als Antistatika, insbesondere für Kunststoffe, insbesondere für transparente Kunststoffe, sowie Kunststoffe, Kunststoffformmassen und Kunststoffformkörper enthaltend mindestens ein Perfluoralkylsulfonsäuresalz.

Als Perfluoralkylsulfonsäuresalze sind vorzugsweise geeignet die Salze vom Typ (I)



in welcher

R perfluorierte lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 4 bis 8 Kohlenstoffatomen;

A eine direkte Bindung oder einen aromatischer Kern, beispielhaft und vorzugsweise fluoriertes oder nichtfluoriertes o-, m- oder p-Phenylen;

X alkyliertes und/oder aryliertes Ammoniumion  $NR'R''R'''R''''$ , Phosphoniumion  $PR'R''R'''R''''$ , Sulfoniumion  $SR'R''R'''$ , sowie substituiertes oder nichtsubstituiertes Imidazoliniumion, Pyridiniumion oder Tropyliumion, worin  $R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$ ,  $R''''$  jeweils unabhängig voneinander für halogenierte oder nicht-halogenierte lineare oder verzweigte Kohlenstoffketten mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Isopropyl, Isobutyl, tert-Butyl, Neopentyl oder aromatische Reste oder alkylaromatische Reste wie beispielhaft und vorzugsweise Phenyl, Benzyl, Alkylphenyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im jeweiligen Alkylteil, steht;

bedeuten.

Bevorzugt sind:

- Perfluoroctansulfonsäuretetraethylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretetraethylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretetrabutylphosphoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretetrabutylphosphoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäurebenzyltrimethylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäurebenzyltrimethylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretrimethylphenylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretrimethylphenylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuredimethyldiphenylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuredimethyldiphenylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuretrimethylneopentylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretrimethylneopentylammoniumsalz,
- Perfluorbutansulfonsäuredimethyldineopentylammoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuredimethyldineopentylammoniumsalz,



- Perfluorbutansulfonsäuretetraethylphosphoniumsalz,
- Perfluoroctansulfonsäuretetraethylphosphoniumsalz.

5 Bevorzugt sind auch Mischungen von Sulfonsäuresalzen, insbesondere der oben genannten Sulfonsäuresalze.

Besonders bevorzugt ist das Perfluoroctansulfonsäuretetraethyl-ammoniumsalz.

10 Die Perfluoralkylsulfonsäuren sind bekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden. Die Salze der Sulfonsäuren lassen sich durch Zusammengeben äquimolarer Mengen der freien Sulfonsäure mit der Hydroxyform des entsprechenden Kations in Wasser bei Raumtemperatur und Einengen der Lösung darstellen.

15 Die Perfluoralkylsulfonsäuren werden vorzugsweise in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-% den Kunststoffen zugesetzt.

Unter Kunststoff sind vorzugsweise Thermoplaste, insbesondere transparente Thermoplaste, bevorzugt die Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren und/oder Polykondensate von bifunktionellen reaktiven Verbindungen, zu verstehen.

20 Besonders geeignete Kunststoffe sind Polycarbonate oder Copolycarbonate auf Basis von Diphenolen, der Poly- oder Copolyacrylate und Poly- oder Copolymethacrylate wie beispielhaft und vorzugsweise Polymethylmethacrylat, Poly- oder Copolymere mit Styrol wie beispielhaft und vorzugsweise transparentes Polystyrol oder Poly-  
25 styrolacrylnitril (SAN), transparente thermoplastische Polyurethane, sowie Polyolefine, wie beispielhaft und vorzugsweise transparente Polypropylentypen oder Polyolefine auf der Basis von cyclischen Olefinen (z.B. TOPAS<sup>®</sup>, Hoechst), Poly- oder Copolykondensate der Terephthalsäure, wie beispielhaft und vorzugsweise Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET) oder glycol-modifiziertes  
30 PET (PETG).

Insbesondere bevorzugt sind Polycarbonate oder Copolycarbonate, insbesondere nicht halogenierten Polycarbonate und/oder Copolycarbonate mit Molekulargewichten  $\bar{M}_w$  von 500 bis 100 000, bevorzugt von 10 000 bis 50 000, besonders bevorzugt von 15 000 bis 40 000.

5

Thermoplastische, aromatische Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate; die Polycarbonate können in bekannter Weise linear oder verzweigt sein.

10 Die erfindungsgemäßen Polycarbonate können auch ganz oder teilweise bromiert vorliegen.

Die Herstellung dieser Polycarbonate erfolgt in bekannter Weise aus Diphenolen, Kohlensäurederivaten, gegebenenfalls Kettenabbrechern und gegebenenfalls Ver-  
15 zweigern.

Einzelheiten der Herstellung von Polycarbonaten sind in vielen Patentschriften seit etwa 40 Jahren niedergelegt. Beispielfhaft sei hier nur auf Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New  
20 York, London, Sydney 1964, auf D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 11, Second Edition, 1988, Seiten 648-718 und schließlich auf Dres. U. Grigo, K. Kirchner und P. R. Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag  
25 München, Wien 1992, Seiten 117-299 verwiesen.

Diphenole bei der Polycarbonatherstellung sind bevorzugte:

4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-  
30 (3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-

propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

5

Besonders bevorzugte Diphenole sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

10

Bevorzugte Verzweiger sind Triphenole, Trimesinsäure(trichlorid), Cyanursäuretrichlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

15

Es ist zur Erreichung von verbesserten Kunststoffzusammensetzungen möglich, dass zusätzlich noch mindestens ein weiterer in thermoplastischen Kunststoffen, bevorzugt Poly- und Copolycarbonaten, üblicherweise vorhandener Zusatzstoff wie z.B. Stabilisatoren (wie z.B. in EP 0 839 623 A1 oder EP 0 500 496 A1 beschrieben) besonders Thermostabilisatoren, insbesondere organische Phosphite oder Phosphine, beispielhaft und vorzugsweise Triphenylphosphin, Entformungsmittel, beispielhaft und vorzugsweise Fettsäureester des Glycerins oder Tetramethanolmethans, wobei ungesättigte Fettsäure auch ganz oder teilweise epoxidiert sein können, insbesondere Glycerinmonostearat oder Pentaerythrittrastearat (PETS), Flammschutzmittel, UV-Absorber, beispielhaft und vorzugsweise Hydroxy-Benzotriazole und Hydroxy-triazine, Füllmittel, Schaummittel, Farbstoffen, Pigmente, optische Aufheller, Umesterungskatalysatoren und Nukleierungsmittel o.ä. bevorzugt in Mengen von jeweils bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf die gesamte Mischung, besonders bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 1 Gew.-% bezogen auf die Menge Kunststoff eingearbeitet wird.

20

25

30

Die Einarbeitung der Perfluoralkylsulfonsäuresalze sowie gegebenenfalls der Zusatzstoffe oder Mischungen der Zusatzstoffe erfolgt in allgemein üblicher Weise zum

Beispiel vor oder während der Polymerisation oder durch nachträgliches Vermischen mit dem Kunststoff.

5 Die so erhaltenen Kunststoffzusammensetzungen liegen im allgemeinen in Form von Lösungen Dispersionen, Emulsionen, Stäuben, Pulvern, Granulaten, Plättchen oder Schuppen vor (Formmassen) und werden zur Herstellung von geformten Gegenständen (Formkörper) verwendet.

10 Geformte Gegenstände sind beispielhaft und vorzugsweise lichtdurchlässige Gegenstände wie beispielhaft und vorzugsweise Lichtstreukscheiben für Kraftfahrzeuge, Linsen wie z.B. Brillengläser, Folien, Bändchen, Platten, Stegplatten, Stegmehrfachplatten, Gefäße, Rohre und sonstige Profile die nach den üblichen Methoden, wie z.B. Heißpressen, Spinnen, Extrudieren oder Spritzgießen hergestellt werden. Die Polymerzusammensetzungen können auch zu Gießfolien verarbeitet werden.

15 Von Interesse ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Kunststoffzusammensetzung zur Herstellung von Mehrschichtsystemen. Hierbei wird die erfindungsgemäßen Kunststoffzusammensetzung in dünner Schicht auf einen geformten Gegenstand aus einem Kunststoff welcher nicht antistatisch ausgerüstet ist, aufgebracht.  
20 Das Aufbringen kann zugleich mit oder unmittelbar nach der Formgebung des Formkörpers geschehen, zum Beispiel durch Coextrusion oder Mehrkomponentenspritzguss. Das Aufbringen kann aber auch auf den fertig geformten Grundkörper geschehen, z.B. durch Lamination mit einem Film oder durch Beschichtung mit einer Lösung

25 Ferner ist von Interesse die Verwendung der erfindungsgemäßen Kunststoffzusammensetzungen zur Herstellung von Gehäusen für elektrische und elektronische Geräte, wie z.B. Fernseher, Monitore, Computer, Drucker, Mobiltelefone, Uhren, HiFi-Anlagen und ähnliches sowohl in transparenter, transluzenter oder gedeckter  
30 Einstellung, optional auch flammgeschützt ausgerüstet in beliebigen Farbeinstellungen.

Bevorzugt werden Perfluoralkylsulfonsäureammoniumsalze enthaltende Kunststoffzusammensetzungen zur Herstellung von Lichtstreukscheiben für Kraftfahrzeuge verwendet.

5

Von besonderem Interesse ist auch die Verwendung von Perfluoralkylsulfonsäuresalze enthaltende Kunststoffzusammensetzungen zur Herstellung von Platten, Stegdoppelplatten, Coexplatten und Folien.

10

Der Vorteil der mit den erfindungsgemäßen Antistatika ausgerüsteten Kunststoffformkörper ist, dass diese sich nicht mehr, z.B. bei der Herstellung, beim Abziehen der üblicherweise verwendeten Schutzfolien oder bei Transport und Lagerung, elektrostatisch aufladen.

15

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele beschränkt. Prozentangaben bedeuten im folgenden Gewichtsprozent.

### Staubtest

Um die Staubanlagerung im Laborversuch zu untersuchen, werden die gespritzten Platten einer Atmosphäre mit aufgewirbeltem Staub ausgesetzt. Dazu wird ein 2-l-Becherglas mit einem 80 mm langen Magnetrührstab mit dreieckigem Querschnitt mit Staub (Kohlenstaub / 20 g Aktivkohle, Riedel-de Haen, Seelze, Deutschland, Artikel Nr. 18003) ca. 1 cm hoch gefüllt. Mit Hilfe eines Magnetrührers wird der Staub aufgewirbelt. Nach dem Stoppen des Rührers wird der Probekörper 7 sec lang dieser Staubatmosphäre ausgesetzt. Je nach verwendetem Probekörper setzt sich mehr oder weniger Staub auf den Probekörpern ab.

Die Beurteilung der Staubanlagerungen (Staubfiguren) wird visuell durchgeführt. Platten welche Staubfiguren aufwiesen wurden negativ (-) bewertet, praktisch staubfigurenfreie Platten mit (+) bewertet.

### Beispiel 1

Zur Herstellung der Probekörper wird ein additivfreies, unstabilisiertes Polycarbonat (Makrolon® 2808 der Bayer AG, Leverkusen) mit einem mittleren Molekulargewicht von ca. 30 000 ( $M_w$  nach GPC), Lösungsviskosität:  $\eta=1,293$  bei 340°C auf einem Zweiwellenextruder mit der in Tabelle 1 angegebenen Menge von Perfluoroctansulfonsäuretetraethylammoniumsalz (Bayowet 248® der Bayer AG, Leverkusen) sowie den anderen angegebenen Zusatzstoffen compoundiert und anschließend granuliert.

Aus diesem Granulat werden anschließend Rechteckplatten bei verschiedenen Massetemperaturen abgespritzt (155 mm x 75 mm x 2 mm) und dem Staubtest unterzogen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angegeben.

**Tabelle 1:** Kunststoffzusammensetzungen

Beispiel	Zusammensetzung
1.1	1 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin <sup>®</sup> 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel)
1.2	0,6 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol
1.3	0,4 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol
1.4	0,3 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol
1.5	0,25 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol
1.6	0,2 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol
1.7	0,15 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol
1.8	0,1 % Bayowet 248 <sup>®</sup> + 0,025 % Triphenylphosphin + 0,3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol

Alle aus den Kunststoffzusammensetzungen der Beispiele 1.1 bis 1.8 bei Massetemperaturen a), b) und c) hergestellten Farbmusterplättchen sind visuell betrachtet

5

völlig transparent.

**Tabelle 2:** Ergebnisse des Staubtestes

Beispiel	a.) 300 °C	b.) 320 °C	c.) 330 °C
1.1	+		
1.2	+		
1.3	+	+	+
1.4	-	+	+
1.5	-	+	+
1.6	-	+	+
1.7	-	+	+
1.8	-	-	+

**Beispiel 2:**

- 5 Polycarbonatfolien der Dicke 0,25 mm auf Basis Polycarbonat Makrolon 3100® der Bayer AG, Leverkusen und den in Tabelle 3 angegebenen Anteilen an Antistatikum werden bei einer Massetemperatur von 280°C mittels Extrusion hergestellt. Die antistatische Wirkung wird durch Messung des spezifischen Oberflächenwiderstandes gemäß DIN IEC 93 ( $\Omega$ ) bestimmt.

10

**Tabelle 3:** Kunststofffolienzusammensetzung

Beispiel	Zusammensetzung	Staubtest	Oberflächenwiderstand
2.1	Keine Zusätze	-	$1.0 \cdot 10^{17} \Omega$
2.2	0,3 % Bayowet 248®	+	$2.7 \cdot 10^{15} \Omega$
2.3	0,5 % Bayowet 248®	+	$8.2 \cdot 10^{13} \Omega$
2.4	1 % Bayowet 248®	+	$2.9 \cdot 10^{13} \Omega$
2.5	1,5 % Bayowet 248®	+	$6.0 \cdot 10^{12} \Omega$



Der Oberflächenwiderstand verringert sich durch den Zusatz von 0,3 Gew.-% Bayowel® 248 um fast 2 Größenordnungen, bei Zusatz von 1,5 Gew.-% um mehr als 4 Größenordnungen. Dies ist signifikant besser, als bislang beschriebene Werte für Antistatika in diesem Konzentrationsbereich in Polycarbonat.

5

### Beispiel 3:

Die in Tabelle 4 angegebenen Zusammensetzungen werden gemäß Beispiel 1 hergestellt und dem Staubtest unterzogen. Die Perfluorbutansulfonsäure und Perfluor-octansulfonsäure lassen sich durch Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure auf die Kaliumsalze der Sulfonsäuren freisetzen und durch Destillation isolieren. Die Kaliumsalze sind bei Aldrich bzw. Bayer AG, Leverkusen, erhältlich. Trimethylphenylammoniumhydroxid lässt sich aus Trimethylphenylammoniumchlorid (Aldrich) mittels Ionenaustausch über den Anionenaustauscher Lewatit® 500 (Bayer AG) herstellen. Tetraethylammoniumhydroxid und Benzyltrimethylammoniumhydroxid sind bei Aldrich erhältlich.

15

**Tabelle 4:** Kunststoffzusammensetzungen

Bei- spiel	Zusammensetzung	Masse- temperatur	Staubtest
3.1	0.3 % Perfluorbutansulfonsäuretetraethyl- ammoniumsalz + 0.025 % Triphenylphosphin + 0.3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)- phenyl)-benzotriazol	320 °C	+
3.2	0.3 % Perfluorbutansulfonsäurebenzyl- trimethylammoniumsalz + 0.025 % Triphenylphosphin + 0.3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2- butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol	320 °C	+

Bei- spiel	Zusammensetzung	Masse- temperatur	Staubtest
3.3	0.3 % Perfluoroctansulfonsäuretrimethyl- phenylammoniumsalz + 0.025 % Triphenylphosphin + 0.3 % 2-(2'-Hydroxy-3'-(2- butyl)-5'-( <i>tert</i> -butyl)-phenyl)-benzotriazol	300°C	+
3.4	1 % Perfluoroctansulfonsäuretetraethyl- ammoniumsalz + 1 % Titandioxid Cronos CI2230 + 0,2 % Perfluorbutansulfonsäure-Kaliumsalz (Bayer) + 0,09 % Teflon 6CN (DuPont)	300°C	+
3.5	1 % Perfluoroctansulfonsäuretetraethyl- ammoniumsalz + 1 % Titandioxid Cronos CI2230	300°C	+

**Beispiel 4:**

- 5 In Analogie zu Beispiel 1 werden Kunststoffzusammensetzungen aus Bayblend®  
(Blend aus ABS und Bisphenol-A-Polycarbonat der Bayer AG), Apec® (Copoly-  
carbonat der Bayer AG) und Pocan® (unverstärktes Polybutylenterephthalat der  
Bayer AG) mit den in Tabelle 5 angegebenen Mengen an Antistatikum und Masse-  
10 temperaturen hergestellt und dem Staubtest unterzogen. Die Ergebnisse werden in  
Tabelle 5 angegeben.

**Tabelle 5:** Wirkungsweise von Sulfonsäuresalzen in weiteren Thermoplasten

Bei- spiel	Zusammensetzung	Masse- temperatur	Staub- test
4.1	Bayblend FR2000® + 3 % Bayowet 248®	250°C	+
4.2	Bayblend FR2000® + 1 % Bayowet 248®	250°C	+/-

Bei- spiel	Zusammensetzung	Masse- temperatur	Staub- test
4.3	Bayblend T45 <sup>®</sup> + 3 % Bayowet 248 <sup>®</sup>	270°C	+
4.4	Pocan B1305 <sup>®</sup> + 1 % Bayowet 248 <sup>®</sup>	260°C	+
4.5	Apec <sup>®</sup> HT KU1-9201=9330 + 0,5 % Bayowet 248 <sup>®</sup>	300°C	+
4.6	Apec <sup>®</sup> HT KU1-9201=9330 + 0,5 % Bayowet 248 <sup>®</sup>	340°C	+

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Perfluoralkylsulfonsäuresalzen als Antistatikum.
- 5 2. Verwendung von Perfluoralkylsulfonsäuresalzen zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.
3. Kunststoffzusammensetzungen enthaltend mindestens ein Perfluoralkylsulfonsäuresalz.
- 10 4. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffzusammensetzungen wie in Anspruch 3 definiert, dadurch gekennzeichnet, dass man vor, während oder nach der Polymerisation der Kunststoffe mindestens ein Perfluoralkylsulfonsäuresalz zusetzt.
- 15 5. Verwendung von Perfluoralkylsulfonsäuresalz enthaltenden Kunststoffzusammensetzungen zur Herstellung von Formkörpern.
6. Verfahren zur Herstellung von antistatisch wirkenden Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine Kunststoffzusammensetzungen wie in Anspruch 3 definiert als Ausgangsmaterialien einsetzt.
- 20 7. Kunststoffformkörper enthaltend mindestens ein Perfluoralkylsulfonsäuresalz.

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/07524

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C08K5/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 570 197 A (HAKANSON JOHN D ET AL) 11 February 1986 (1986-02-11) example 1; tables	1-3
X	DE 42 22 448 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14 January 1993 (1993-01-14) examples	1-3
X	EP 0 340 618 A (DOW CHEMICAL CO) 8 November 1989 (1989-11-08) examples	1-7
X	US 4 112 206 A (WINGRAVE JAMES A) 5 September 1978 (1978-09-05) claim 1; examples	1-7
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2000

Date of mailing of the international search report

18/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. l. Application No  
PCT/EP 00/07524

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 976 741 A (HISAMOTO IWAO ET AL) 11 December 1990 (1990-12-11) column 5, paragraph 3; examples; table 1	1-7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/07524

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4570197 A	11-02-1986	AU 564317 B AU 2418584 A BR 8307674 A DE 3382707 D DE 3382707 T EP 0131587 A JP 4039755 B JP 60500468 T WO 8402798 A	06-08-1987 02-08-1984 11-12-1984 09-09-1993 03-03-1994 23-01-1985 30-06-1992 04-04-1985 19-07-1984
DE 4222448 A	14-01-1993	US 5176943 A JP 5214323 A US 5910517 A	05-01-1993 24-08-1993 08-06-1999
EP 0340618 A	08-11-1989	US 4806571 A AT 134677 T BR 8902119 A CA 1336639 A DE 68925747 D DE 68925747 T DK 219489 A ES 2083365 T GR 3019504 T JP 2016133 A KR 9207522 B NO 180493 B	21-02-1989 15-03-1996 02-01-1990 08-08-1995 04-04-1996 11-07-1996 07-11-1989 16-04-1996 31-07-1996 19-01-1990 05-09-1992 20-01-1997
US 4112206 A	05-09-1978	BE 864790 A DE 2810301 A FR 2396783 A GB 1564589 A JP 54014457 A NO 780795 A	11-09-1978 25-01-1979 02-02-1979 10-04-1980 02-02-1979 08-01-1979
US 4976741 A	11-12-1990	JP 61285232 A	16-12-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07524

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08K5/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 570 197 A (HAKANSON JOHN D ET AL) 11. Februar 1986 (1986-02-11) Beispiel 1; Tabellen	1-3
X	DE 42 22 448 A (MINNESOTA MINING & MFG) 14. Januar 1993 (1993-01-14) Beispiele	1-3
X	EP 0 340 618 A (DOW CHEMICAL CO) 8. November 1989 (1989-11-08) Beispiele	1-7
X	US 4 112 206 A (WINGRAVE JAMES A) 5. September 1978 (1978-09-05) Anspruch 1; Beispiele	1-7
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Dezember 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo-nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile.	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 976 741 A (HISAMOTO IWAO ET AL) 11. Dezember 1990 (1990-12-11) Spalte 5, Absatz 3; Beispiele; Tabelle 1	1-7

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/07524

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4570197 A	11-02-1986	AU 564317 B	06-08-1987
		AU 2418584 A	02-08-1984
		BR 8307674 A	11-12-1984
		DE 3382707 D	09-09-1993
		DE 3382707 T	03-03-1994
		EP 0131587 A	23-01-1985
		JP 4039755 B	30-06-1992
		JP 60500468 T	04-04-1985
		WO 8402798 A	19-07-1984
DE 4222448 A	14-01-1993	US 5176943 A	05-01-1993
		JP 5214323 A	24-08-1993
		US 5910517 A	08-06-1999
EP 0340618 A	08-11-1989	US 4806571 A	21-02-1989
		AT 134677 T	15-03-1996
		BR 8902119 A	02-01-1990
		CA 1336639 A	08-08-1995
		DE 68925747 D	04-04-1996
		DE 68925747 T	11-07-1996
		DK 219489 A	07-11-1989
		ES 2083365 T	16-04-1996
		GR 3019504 T	31-07-1996
		JP 2016133 A	19-01-1990
		KR 9207522 B	05-09-1992
		NO 180493 B	20-01-1997
US 4112206 A	05-09-1978	BE 864790 A	11-09-1978
		DE 2810301 A	25-01-1979
		FR 2396783 A	02-02-1979
		GB 1564589 A	10-04-1980
		JP 54014457 A	02-02-1979
		NO 780795 A	08-01-1979
US 4976741 A	11-12-1990	JP 61285232 A	16-12-1986